



Műegyetem 1782

FÖLDÖNKÍVÜLI MOLEKULÁK A FÖLDÖN

Pintér Balázs

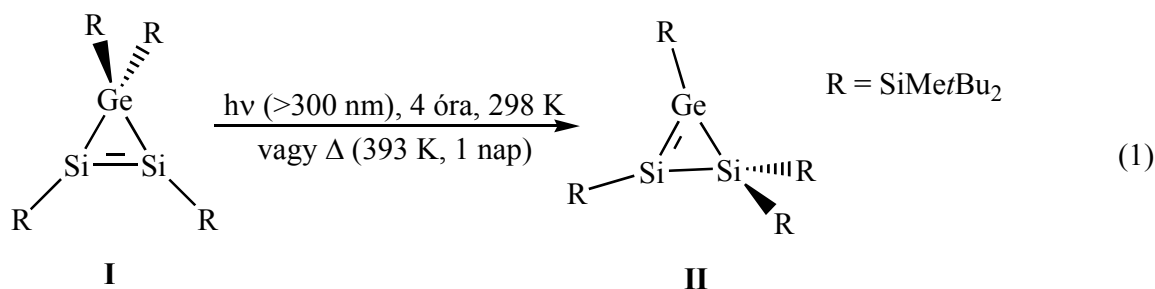
PhD értekezés tézisei

Témavezető:
Dr. Veszprémi Tamás

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék
2008

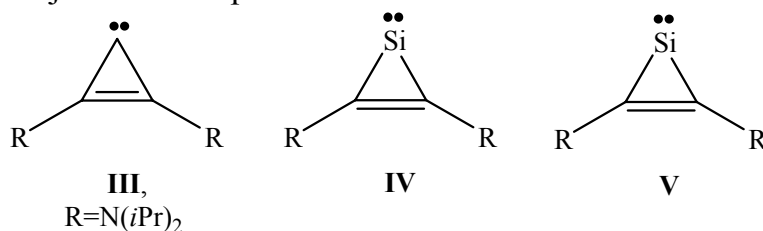
1 BEVEZETŐ

A doktori disszertáció alapjául szolgáló kutatást két kísérleti eredmény ihlette: Sekiguchi és munkatársai 2000-ben figyelték meg¹ a 3*H*-diszilagermirén (I) átalakulását 1*H*-diszilagermirénné (II) (1. ábra), míg Bertrand csoportja egy új karbént, a ciklopropenilidént (III, 2. ábra), állított elő 2006-ban².



1. ábra

Az említett izomerizáció (1. ábra) több szempontból is érdekes: a szén analógok hasonló reakciója nem ismert, II volt az első, és ez idáig az egyetlen, előállított 1*H*-diszilagermirén, valamint az első olyan stabilis vegyület, mely Si=Ge kettőskötést tartalmazott. Nem sokkal ezután további szubsztituens vándorlással járó reakciókat fedeztek fel ciklotragermén és ciklotriszilén gyűrűkben. A fenti reakciók mechanizmusának feltárását tűztem ki munkám elsődleges céljaként. A kutatás során alacsony energiájú, híd-kötést tartalmazó háromtagú gyűrűs köztiterméket találtam. Számos esetben az egyedi szerkezetű köztitermék energiája összevethető volt a termék és a kiindulási vegyület energiájával. Ezért vizsgáltam a különböző egyes- és kettőshíd szerkezetek stabilitását, geometriáját, valamint átrendeződés reakcióban játszott szerepüket is.



2. ábra

A második téma is hasonlóan izgalmasnak ígérkezett: az erősen reaktív ciklopropilidént ugyanis földi körülmények között csak, mint reakciók köztitermékét ismerték egészen 2006-ig, amikor is Bertrand csoportja előállított egy stabil, amino szubsztituált származékot (III).

Sokáig elterjedt nézet volt, hogy a karbének, mint elektronhiányos szerkezetek csak úgy lehetnek stabilak, ha legalább egy heteroatom csatlakozik a két vegyértékű szénhez. Hosszú ideig az összes előállított vegyület megfelelt ennek az elgondolásoknak. Az új karbén (III) tehát 15 év tapasztalatának mondott ellent. Ez az egyetlen karbén, melyben nincs közvetlen stabilizáló heteroatom a divalens centrum mellett. Sőt, a ciklopropenilidén egy háromtagú gyűrűs feszített szerkezet, amely nem sorolható egyik korábbi karbén családba sem. A kutatásom fő célkitűzése a ciklopropenilidén feltűnő stabilitásának értelmezése volt. Továbbá arra a kérdésre is kerestem a választ, hogy a szilícium (IV) és germánium (V) analóg vajon elég stabil-e ahhoz, hogy előállítható legyen.

¹ Lee, V. Y.; Ichinohe, M.; Sekiguchi, A.; Takagi, N.; Nagase, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9034.

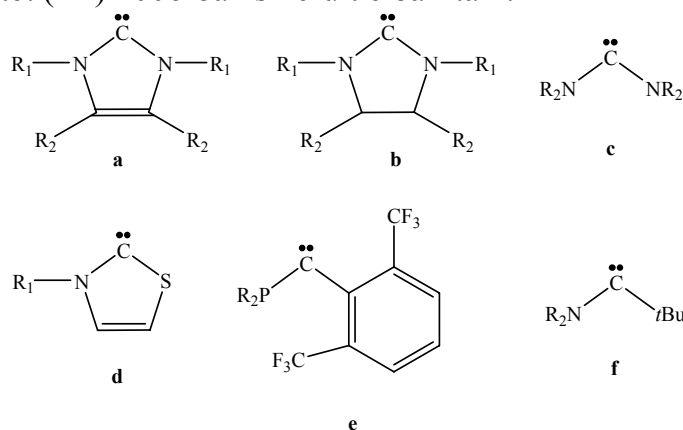
² Lavallo, V.; Canac, Y.; Donnadiou, B.; Schoeller, W. W.; Bertrand, B. *Science* **2006**, *312*, 722.

2 IRODALMI HÁTTÉR

A disszertációmban divalens atomot tartalmazó, telítetlen, illetve hídszerkezetű 14. csoportbeli atomokból álló háromtagú gyűrűs vegyületekkel foglalkoztam. Ennek megfelelően e fejezet három alfejezetet tartalmaz, melyek külön tárgyalják a három vegyületsorozat irodalmi hátterét.

2.1 Karbének és szililének

A kétértékű szén- és szilícium vegyületek többsége rövid élettartalmú, nagyon reaktív köztitermék. 1991-ben azonban Arduengo és munkatársai előállították az első stabil karbént (**a**)³ és később további stabil származékokat is izoláltak⁴. Ezzel megdőlt az a nézet, miszerint a karbének csak rövid élettartalmú vegyületek lehetnek és egy izgalmas és gyümölcsöző kutatási területet nyílt meg a preparatív kémikusok előtt. Azóta számos mérföldkő jelzi a karbének intenzív kutatásának eredményét: a telített Arduengo karbén analógot (**b**)⁵ 1995-ben, míg az első stabil nyílt láncú karbént, a bisz-diizopropilaminokarbént (**c**)⁶ 1996-ban sikerült izolálni. Egy évvel később szintetizálták az első karbént, amely nem tartalmazott két stabilizáló amino csoportot (**d**)⁷, majd 2005-ben két, csak egy heteroatommal stabilizált karbént is előállítottak (**e** és **f**)⁸. Végül, a közvetlen heteroatomot nem tartalmazó karbén vegyületet (**III**) 2006-ban sikerült előállítani.



3. ábra

A szililének kémiája párhuzamosan fejlődött a karbénékével és a mai napig növekvő érdeklődésre tesz szert. Az első stabil szililént (**g**, 4. ábra), az Arduengo karbén szilícium analógját, 1994-ben szintetizálta Denk és csoportja⁹. Ezt először a telített analóg (**h**)¹⁰, majd a benzo- és piridofúziónt gyűrűk (**i** és **j**)¹¹ előállítása követte. Mindegyik említett vegyületet a szililén centrumhoz közvetlenül kapcsolódó két nitrogén atom stabilizálja. 1999-ben Kira és csoportja állított elő elsőként nitrogént nem tartalmazó β -trimetilszilil csoportokkal stabilizált szililént (**k**)¹².

³ Arduengo, A. J., III; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.

⁴ Arduengo III, A. J.; Rasika Dias, H. V.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530.

⁵ Arduengo III, A. J.; Goerlich, J.; Marshall, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027.

⁶ Alder, R. W.; Allen, P. R.; Murray, M.; Orpen, A. G. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1211.

⁷ Arduengo, A. J., III; Goerlich, J. R.; Marshall, W. *Liebigs Ann.* **1997**, 365.

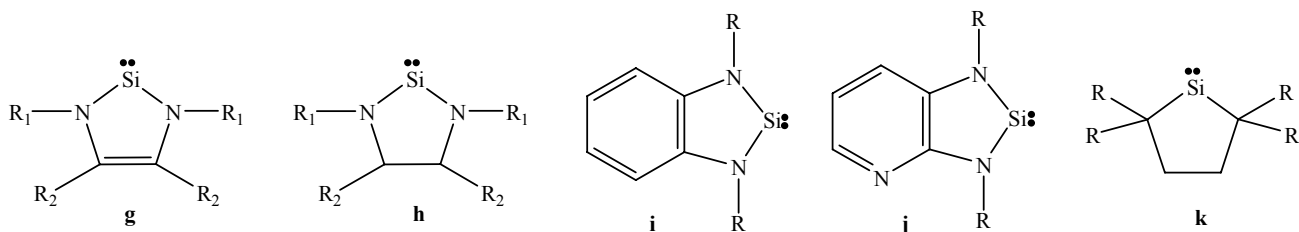
⁸ Lavallo, V.; Canac, Y.; Prasang, C.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705.

⁹ Denk, M.; Lennon, R.; Hayashi, R.; West, R.; Belyakov, A. V.; Verne, H. P.; Haaland, A.; Wagner, M.; Metzler, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2691.

¹⁰ Denk, M.; Green, J. C.; Metzler, N.; Wagner, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2405.

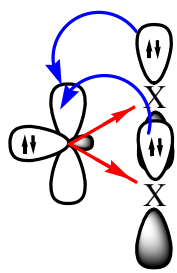
¹¹ (a) Gehrhus, B.; Lappert, M. F.; Heinicke, J.; Boese, R.; Blaser, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1931.; (b) Heinicke, J.; Oprea, A.; Kindermann, M. K.; Kárpáti, T.; Nyulászi, L.; Veszprémi, T. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 541.

¹² Kira, M.; Ishida, S.; Iwamoto, T.; Kabuto, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9722.



4. ábra

Az ismeret tény, hogy e kétértékű vegyületek előállíthatóságának feltétele a molekula szinglet állapotának stabilizálása. Ezt elérhetjük termodinamikai úton megfelelő szubsztituens alkalmazásával vagy kinetikai úton a reaktív centrum nagy térkitöltésű csoportokkal való árnyékolásával.

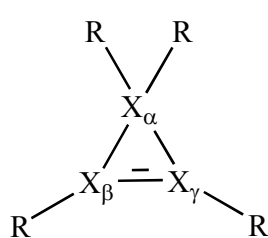


A termodinamikai stabilizáció mechanizmusát mutatja be az 5. ábra. A szinglet karbénnek és szililének van egy síkra merőleges üres p pályájuk és egy síkban fekvő nemkötő elektronpárjuk. Azok a funkciós csoportok, melyek σ -rendszerben elektron szívók, valamint van a divalens centrum üres p pályájával párhuzamos betöltött p pályájuk és képesek az elektronjaik donálására, stabilizálják a szinglet állapotot. Kinetikai stabilizáció a karbén centrum elektrofil (az üres p pálya révén) tulajdonságának árnyékolásával érhető el, ekkor ugyanis a szintézist gyakran gátló sajátreakciók (izomerizáció, inzertáció, dimerizáció) nem léphetnek fel.

5. ábra

Az új háromtagú gyűrűs karbént (**III**) stabil, sárga, 108 °C körüli olvadáspontú kristályként sikerült izolálni. A vegyületet 1997-ig instabil vegyületként ismerték. Egészen 2006-ig az előállítására irányuló minden korábbi kísérlet kudarcot vallott, annak ellenére, hogy átmeneti fémekkel és főcsoportbeli elemekkel képzett komplexeit már évekkel azelőtt megfigyelték. Mindazonáltal, egy évvel az első ciklopropenilidén szintézise után, egy új, királis származékot, a bisz[bisz(R-1-feniletil)amino]ciklopropenilidént is szintetizálták¹³.

2.2 Ciklotrimetallének



- l.) $X_\alpha = \text{Ge}$, $X_\beta = \text{Ge}$, $X_\gamma = \text{Ge}$
- m.) $X_\alpha = \text{Si}$, $X_\beta = \text{Si}$, $X_\gamma = \text{Si}$
- n.) $X_\alpha = \text{Sn}$, $X_\beta = \text{Sn}$, $X_\gamma = \text{Sn}$
- o.) $X_\alpha = \text{Ge}$, $X_\beta = \text{Si}$, $X_\gamma = \text{Si}$
- p.) $X_\alpha = \text{Si}$, $X_\beta = \text{Si}$, $X_\gamma = \text{Ge}$
- r.) $X_\alpha = \text{Si}$, $X_\beta = \text{Ge}$, $X_\gamma = \text{Ge}$
- s.) $X_\alpha = \text{Si}$, $X_\beta = \text{Si}$, $X_\gamma = \text{C}$

6. ábra

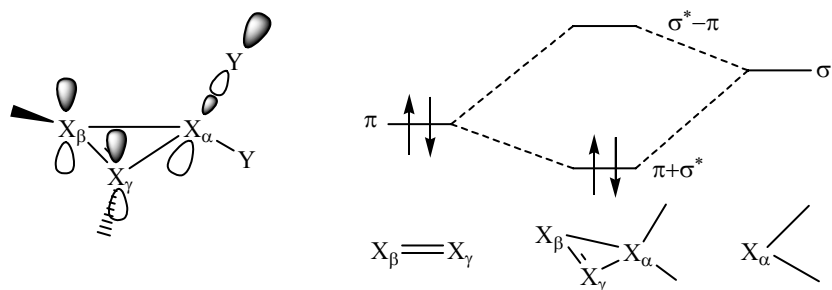
Már a dimetallének előállítása is nagy kihívásnak bizonyult, ezért az 1995-ben Sekiguchi¹⁴ által elsőként előállított ciklotrimerén (**1**, 6. ábra) mérföldkönek számított a telítetlen háromtagú gyűrűk kémiaiában. Ennek a felfedezésnek köszönhetően a ciklotrimetallének az érdeklődés középpontjába kerültek. Mi sem bizonyítja ezt jobban, mint az egyre másra megjelenő preparatív, elméleti és

¹³ Holschumacher, D.; Hrib, C. G.; Jones, P. G.; Tamm, M. *Chem. Commun.* **2007**, 3661.

¹⁴ A. Sekiguchi, H. Yamazaki, C. Kabuto, H. Sakurai, S. Nagase; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8025

szerkezetvizsgálati munkák, melyek fő kérdése: miként stabilizálódhat a reaktív fém-fém kettőskötést tartalmazó, Baeyer és Pitzer feszültségek által destabilizált gyűrű. Az általam vizsgált 14. csoport félfémes elemeiből álló, telítetlen, háromtagú gyűrűs vegyületeket (ciklotrimetalléneket) mind az elmúlt tizenkét évben szintetizálták. A ciklotriszilént (**m**)¹⁵ 1999-ben állították elő, majd Wiberg még ugyanebben az évben izolálta a ciklotrisztannént (**n**)¹⁶. Az első, különböző elemekből álló gyűrűt, a diszilagermirént (**o**) is Sekiguchi és társai állították elő 2000-ben, sőt az 1. ábrán bemutatott izomerizáció révén ez azonnal két különböző származék (**o** és **p**) szintézisét jelentette. Ezidáig csak két további vegyes gyűrű előállítását publikálták, a sziladigermirénét (**r**)¹⁷ és a diszilaciklopropénét (**s**)¹⁸. Mivel a többféle atomot tartalmazó gyűrűk szintézise nem triviális és nem általánosítható, ezidáig csak az említett négy vegyes gyűrűt sikerült előállítani.

Hasonlóan a kétértékű vegyületekhez, kétféle út nyílik a ciklotrimetallének stabilizálására. Elektronikus stabilizációt lehet elérni a kettőskötés magasan fekvő π és az exociklikus σ^* orbitálok kölcsönhatásának növelésével. Elektropozitív szilil szubsztituensek alkalmazásával a gyűrűfeszültséget lehet csökkenteni. Sajnos a két hatás együtt sem elegendő és csak nagy térkitöltésű (pl. szilamezitol) szubsztituensek alkalmazása teszi lehetővé ciklotrimetallének előállítását, melyek kinetikusan védik a molekulát.



7. ábra

A ciklotrimetallének egyik jellegzetes tulajdonsága a nagyfokú és egyedi reakcióképesség, mely a gyűrűfeszültség és a gyenge endociklikus fém-fém kötéseknek tulajdonítható. Az egyik legérdekesebb reakciójuk egy halogén atom vándorlása a gyűrű felett. Hasonló jelenséget figyelt meg Sekiguchi a diszilagermirén gyűrűben. Besugárzás hatására a telített atomról egy nagy térkitöltésű csoport átvándorol az egyik telítetlen szilícium atomra. A 3*H*-diszilagermirén izomerizációja 1*H*-diszilagermirénre termikus úton is lejátszódik. Az 1,2-átrendeződést foto-gerjesztés hatására ciklotriszilén gyűrűben is megfigyelték.

2.3 Hídszerkezetek

Hidrogénhíd szerkezetek régóta ismeretesek a kémiában. Klasszikus tankönyvi képviselőjük a diborán D_{2h} szerkezettel, melyben négy terminális és két hídban kötő hidrogén van. Hasonló hídszerkezetek ismertek a 14. csoport nehezebb elemeinek vegyületeiben is. A kis méretű szilícium hidridek félvezetőkben és optoelektronikában felvetődő alkalmazása miatt mostanában a figyelem középpontjába kerültek, valamint azért is, mert valószínűleg előfordulnak a születő szén csillagok csillagközi terében.

¹⁵ (a) T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 886.; (b) T. Iwamoto, C. Kabuto, M. Kira; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 886.

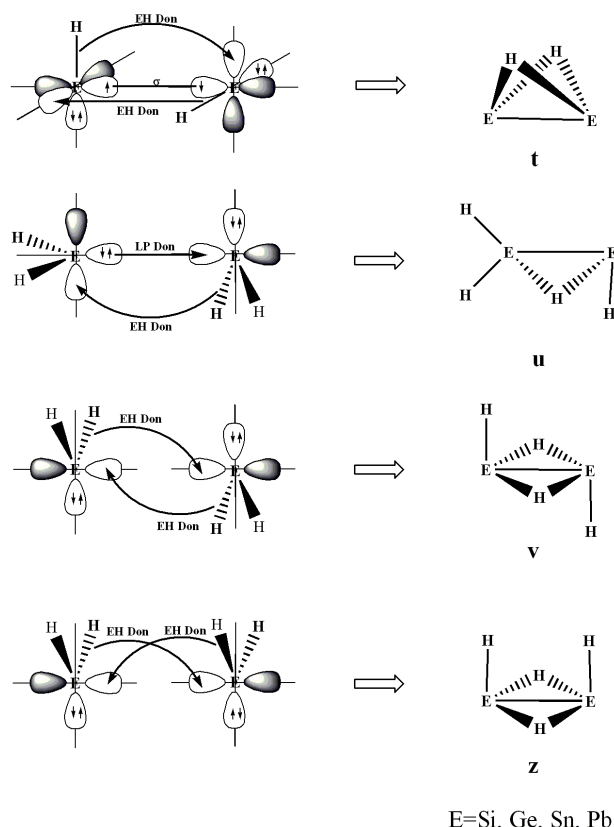
¹⁶ N. Wiberg; H.-W. Lerner, S.-K. Vasisht, S. Wagner, K. Karaghiosoff, H. Nöth, W. Ponikwar; *Eur J. Inorg. Chem.* **1999**, 1211

¹⁷ Lee, V. Y.; Yasuda, H.; Ichinohe, M.; Sekiguchi, A. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 10.

¹⁸ Igarashi, M.; Ichinohe, M.; Sekiguchi A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12660

Az Si_2H_2 potenciális energia hiperfelületen az energetikailag legalacsonyabban fekvő izomer a kettőshíd pillangó (butterfly) szerkezet (**t**, 8. ábra). Az egyedi **t** elrendeződés létezését Bogey és társai bizonyították alacsony hőmérsékleten, mátrixban végzett spektroszkópiai méréssel¹⁹.

Trinquier tárgyalta részletesen a híd (**u**) és kettőshíd (*cisz*-, **z** és *transz*-, **v**) szerkezetek kötésrendszerének kialakulását, habár a Si_2H_4 és Ge_2H_4 esetében nem találta meg a monobridge (híd) izomert. Végül Schaeffer és munkatársai azt találták²⁰, hogy a hídszerkezet a globális minimum a Si_2H_3 PES-en és energiája a Si_2H_4 rendszerben is összehasonlítható az abszolút minimumnak adódó diszilénnel. Számításaikat Fourier transzformált mikrohullámú spektroszkópiai mérésekkel bizonyították. Az egyes és kettős hidrogén hidakról szóló nagyszámú publikáció ellenére csak kevés vizsgálat foglalkozott gyűrűs rendszerekben kialakuló hídszerkezetekkel.



8. ábra

3 SZÁMÍTÁSI MÓDSZEREK

A számítások futtatásához Gaussian98 és Gaussian03 programokat használtam. A geometriai optimalizálásokat és frekvencia számításokat a 4.1, 4.2 és 4.3-as fejezetekben vizsgált molekulákra B3LYP/cc-pVTZ és MP2/cc-pVTZ szinteken végeztem. A molekulákat újra optimaltam CCSD/6-311++G(d,p) módszerrel. A Natural Resonance Theory (NRT) analízis során B3LYP/cc-pVTZ szintet használtam. Az izomerizációs reakciókat MP2/cc-pVTZ módszerrel számítottam. MP2 módszert és 6-311++G(d,p) báziskészletet használtam a hidrid ion addíciós és a komplexálódási reakciókhoz. A molekulák nagy mérete miatt a dimerizációkat B3LYP/cc-pVTZ módszerrel számoltam.

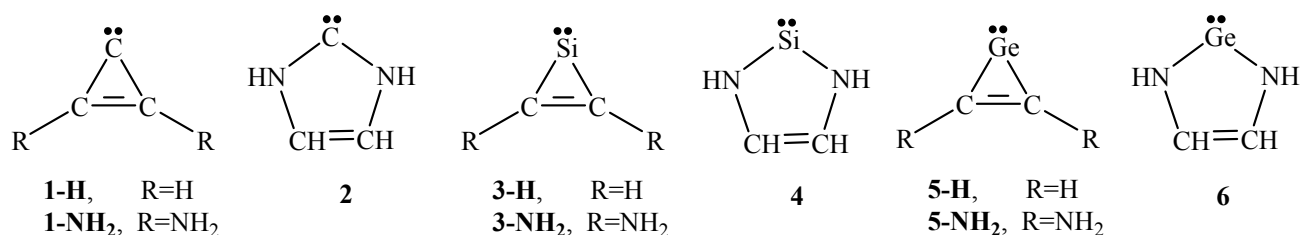
A 4.4 és 4.5 fejezetekben a geometriák optimalizálását B3LYP/cc-pVTZ módszerrel végeztem. Az átmeneti állapotok vizsgálata során mindig ellenőriztem az egyetlen imaginárius frekvencia létezését. B3LYP/cc-pVDZ szinten végzett IRC számításokkal ellenőriztem a reakcióutakat az átmeneti állapotoktól a stabil kiindulási vegyületig és termékig. Az atomi töltések számítását a Natural Population Analysis (NPA) rutinnal oldottam meg.

¹⁹ Bogey, M.; Bolvin, H.; Demuyneck, C.; Destombes, J.-L. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 413.

²⁰ Sari, L.; McCarthy, M. C.; Schaefer III, H. F.; Thaddeus, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11410.

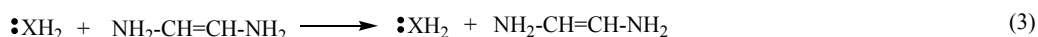
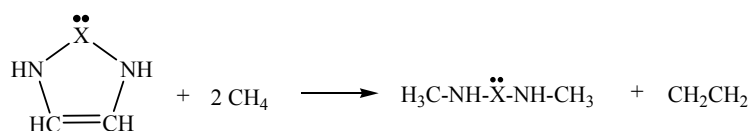
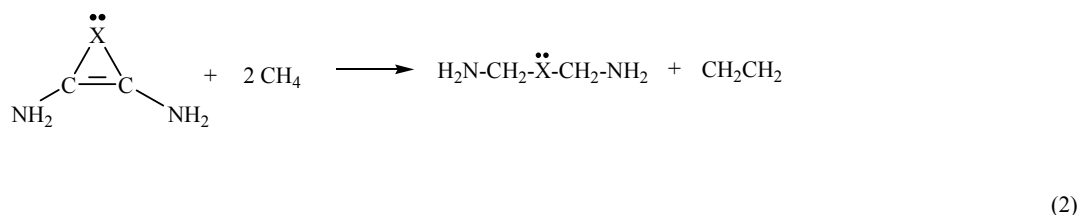
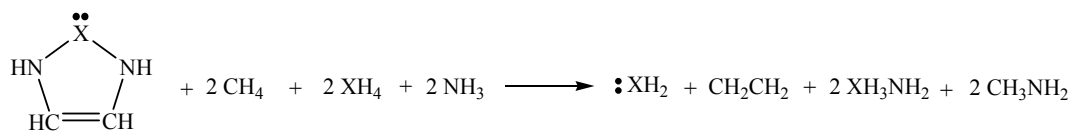
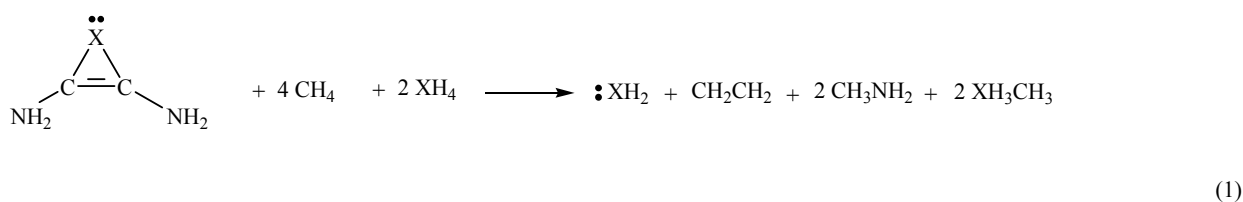
4 EREDMÉNYEK

4.1 Az amino diszubsztituált ciklopropenilidén stabilitása



9. ábra

Az újonnan előállított bisz(diizopropilamino)ciklopropenilidént (**III**) a számítások során a diamio szubsztituált származékkal (**1-NH₂**) modelleztem (9. ábra). A stabilitást vizsgálva az találtam, hogy a háromtagú gyűrűs karbén **1-NH₂** 42,75 kcal/molal kevésbé stabil, mint az öttagú gyűrűs Arduengo karbén (**2**). E molekulák stabilitását három faktor határozza meg: a szubsztituenshatás, a delokalizáció, illetve a lehetséges aromás stabilizáció és a gyűrűfeszültség. Megfelelő izodezmikus reakciók alkalmazásával (10. ábra) a különböző faktorok hatása szétválasztható és nagysága megbecsülhető (a 3. reakció bal oldalán a geometriát a gyűrűk geometriáján rögzítettem).

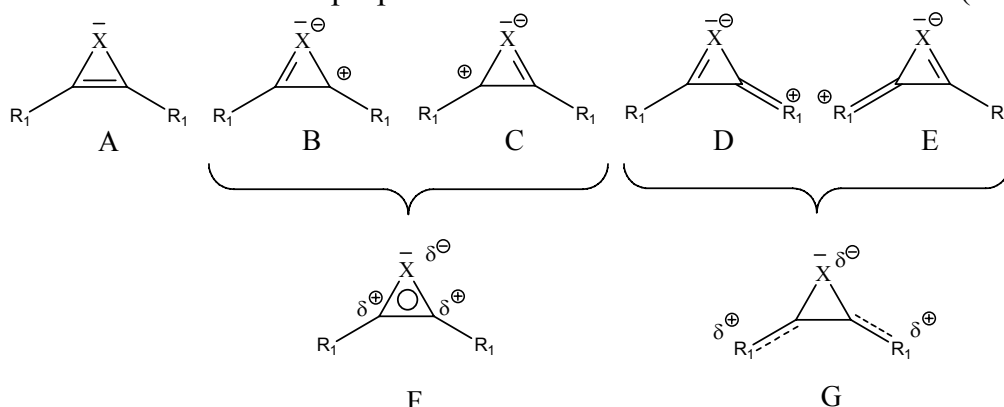


10. ábra

Az 1 reakcióból számított teljes stabilizációs energiák megfelelnek az elvártaknak: Az Arduengo karbén (**2**) sokkal stabilabb (105,7 kcal/mol), mint az újonnan előállított három-tagú gyűrűs karbén (64,4 kcal/mol, **1-NH₂**). Azt találtam, hogy a szubsztituensek hatása háromszor nagyobb **2**-ben (81,8 kcal/mol), mint az **1-NH₂**-ben (27,8 kcal/mol). Ezzel ellentétben a gyűrűrhatás, amely magába foglalja a delokalizációt és az aromáságot, majdnem kétszerese a háromtagú gyűrűben (97,2 kcal/mol, **2**-re

49,9 kcal/mol). Amint az várható volt, a gyűrűfeszültség mindkét molekulát destabilizálja, de jelentősebb mértékben destabilizálja a háromtagú gyűrűt (-60,5 kcal/mol), mint az öttagút (-25,8 kcal/mol).

A kimagaslón nagy gyűrűhatás értelmezésére Natural Resonance Theory (NRT) módszert használtam. Öt határszerkezettel lehet leírni a ciklopropenilidén származékok hibrid szerkezetét (11. ábra).

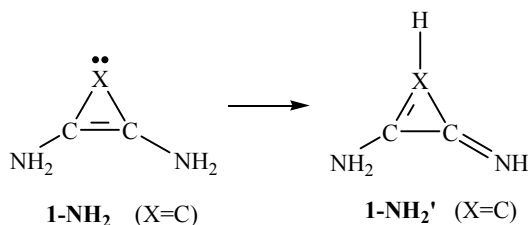


11. ábra

A korábbi vizsgálatokkal összhangban azt találtam, hogy **2** erősen (72%, 1. táblázat) aromás (az analóg határszerkezetek az öttagú gyűrűkre is felírhatók) és ezzel a karbén centrum is stabilizálva van. Ezzel ellentétben az ilid formák dominálnak az **1-NH₂** ben: a töltésszeparált **G** határszerkezet (**D** és **E** összege) súlya a legnagyobb (44%) míg az aromás szerkezeté csak 34%. Az amino csoportok elektronokat donálnak a π -elektron rendszerbe, emiatt a Hückel-szabály sérül. Azonban az elektron-többlet a háromtagú gyűrűben stabilizálja a karbén szinglet állapotát. Ezáltal erős stabilizáló hatás alakul ki a töltésszeparált ilid szerkezet révén.

1. táblázat. A fő rezonancia határszerkezetek súlyai százalékban B3LYP/cc-pVTZ szinten.

	A	B	C	D	E	F	G
1-H	56	19	19	-	-	38	-
1-NH₂	7	17	17	22	22	34	44
2	-	36	36	-	-	72	-
3-H	83	5	5	-	-	10	-
3-NH₂	52	8	8	7	7	16	14
5-H	84	5	5	-	-	10	-
5-NH₂	52	8	8	7	7	16	14



12. ábra

A ciklopropenilidén származékok kinetikus stabilitásának vizsgálatára a 12. ábrán ábrázolt átrendeződési reakciót, hidrid ion addíciót és dimerizációt használtam. Azt találtam, hogy az amino szubsztituált származék ellenáll nukleofil komplexálódásnak, hidrid ion addíciónak, szerkezeti

átrendeződésnek és dimerizációnak is. Az adatok alapján kijelenthető, hogy az újonnan előállított karbén kinetikai stabilitása az öttagú stabil karbénéhoz mérhető.

Így megállapítható, hogy a kiemelkedő kinetikai stabilitás a magyarázat a bisz(diizopropilamino)ciklopropenilidén előállíthatóságára. A bemutatott eredmények alapján az is kijelenthető, hogy erős π elektronküldő csoportok szükségesek a háromtagú gyűrű stabilizálásához.

4.2 A ciklopropenilidén szilícium és germánium analógjának előállíthatósága

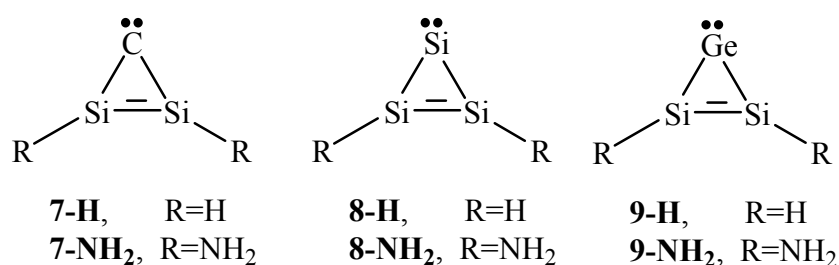
A divalens szilíciumot és germániumot tartalmazó származékok 49-53 kcal/mol-lal kevésbé stabilak, mint a megfelelő öttagú gyűrűk. Mindkét nehéz atomot tartalmazó gyűrűben (**3-NH₂** és **5-NH₂**) a teljes stabilizációs energia fele akkora (kb. 30 kcal/mol), mint az **1-NH₂** esetében számított érték. Ez a stabilizáció szignifikánsan kisebb, mint az öttagú gyűrűs szerkezeteké (**4** és **6**). A delokalizáció okozta stabilizáció ezekben a rendszerekben is fontos szerepet játszik, de stabilizáló hatását a gyűrűfeszültség (kb. 38 kcal/mol) nagy mértékben csökkenti. Ezekben a molekulákban (**3-NH₂** és **5-NH₂**) a lokalizált kétértékű Lewis szerkezet a domináns, és mind a π -konjugáció, mind az aromás delokalizáció kisebb, mint a szén analógban.

A reakcióikat vizsgálva azt találtam, hogy mindkét nehéz atomot tartalmazó származék kinetikai stabilitása jelentős. Például izomerizációjuk során a gyűrű felnyílik és az ehhez tartozó aktiválási gát olyan magas, hogy korlátozza a reakciót (**3-NH₂** esetében $\Delta G^{\ddagger}_{\text{Iso}}=63,9$ kcal/mol és $\Delta G^{\ddagger}_{\text{Iso}}=61,1$ kcal/mol a **5-NH₂** esetében). Stabil dimereket nem találtam, ami azt támasztja alá, hogy ezek a vegyületek ellenállnak a dimerizációnak.

Eredményeim azt mutatják, hogy az általános tendenciával ellentétben a ciklopropenilidén analógok stabilitása a karbén/szililén/germilén sorban csökken. Mindazonáltal, a számításaim alapján megállapítható, hogy a szilícium és a germánium analóg (**3-NH₂** és **5-NH₂**) is biztató célpont lehet szintetikus kémikusok számára.

4.3 A ciklopropenilidén „nehéz” analógjainak előállíthatósága

A **7**, **8** és **9**-es molekulák (13. ábra) kinetikai és termodinamikai stabilitását is vizsgáltam.



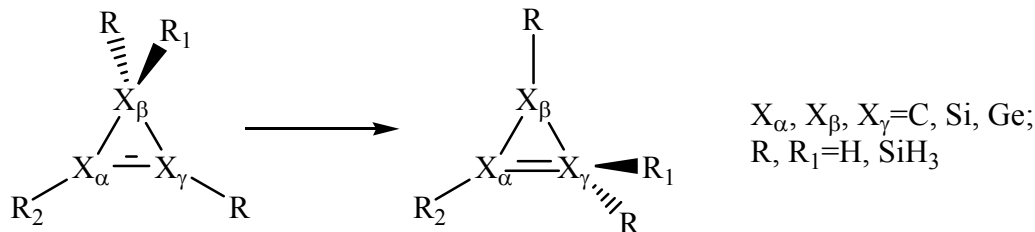
13. ábra

Azt találtam, hogy egyik nehéz atomokat tartalmazó gyűrű sem globális minimum a megfelelő PES-en. Két fontos megfigyelést tettem az izodezmikus reakciók eredményei alapján: a nehéz gyűrűkben körülbelül 10 kcal/mollal kisebb a gyűrűfeszültség a C=C kettőskötést tartalmazó gyűrűkhöz képest, de a teljes stabilizációs energiájuk még így is körülbelül 10 kcal/mollal kisebb.

A kinetikai stabilitásukat vizsgálva azt találtam, hogy nem előállíthatók, mivel szintézisüket egy, a Si_3H_2 potenciálfelületre bemutatott izomerizáció hiúsítja meg. Ezek alapján kimondható, hogy az előállítás során a nehéz-gyűrűk átizomerizálnának egy stabilabb, nyílt láncú izomerré.

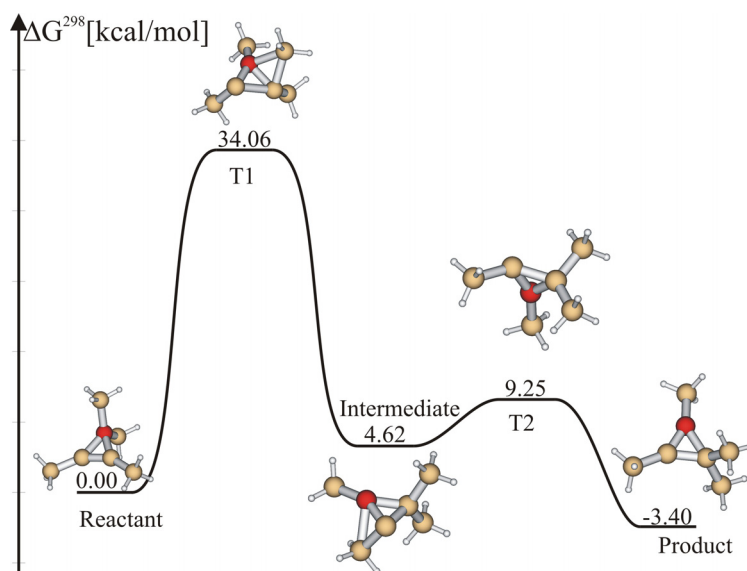
4.4 Ciklotrimetallének izomerizációs reakcióinak mechanizmusa

A szubsztituens vándorlással járó reakciók mechanizmusát különböző trimetallénekre vizsgáltam hidrogén és szilil szubsztituensekkel (14. ábra).



14. ábra

A ciklopropén átrendeződése egy lépésben, nagy energiájú, szimmetrikus átmeneti állapoton keresztül megy végbe. Ezzel ellentétben a ciklotrimetallének izomerizációja két lépésben zajlik egy stabil köztiterméken keresztül. Mind a köztiterméknek (I), mind az első átmeneti állapotnak (TS1) hídszerkezete van. Az izomerizáció első lépése a sebességmeghatározó lépés.



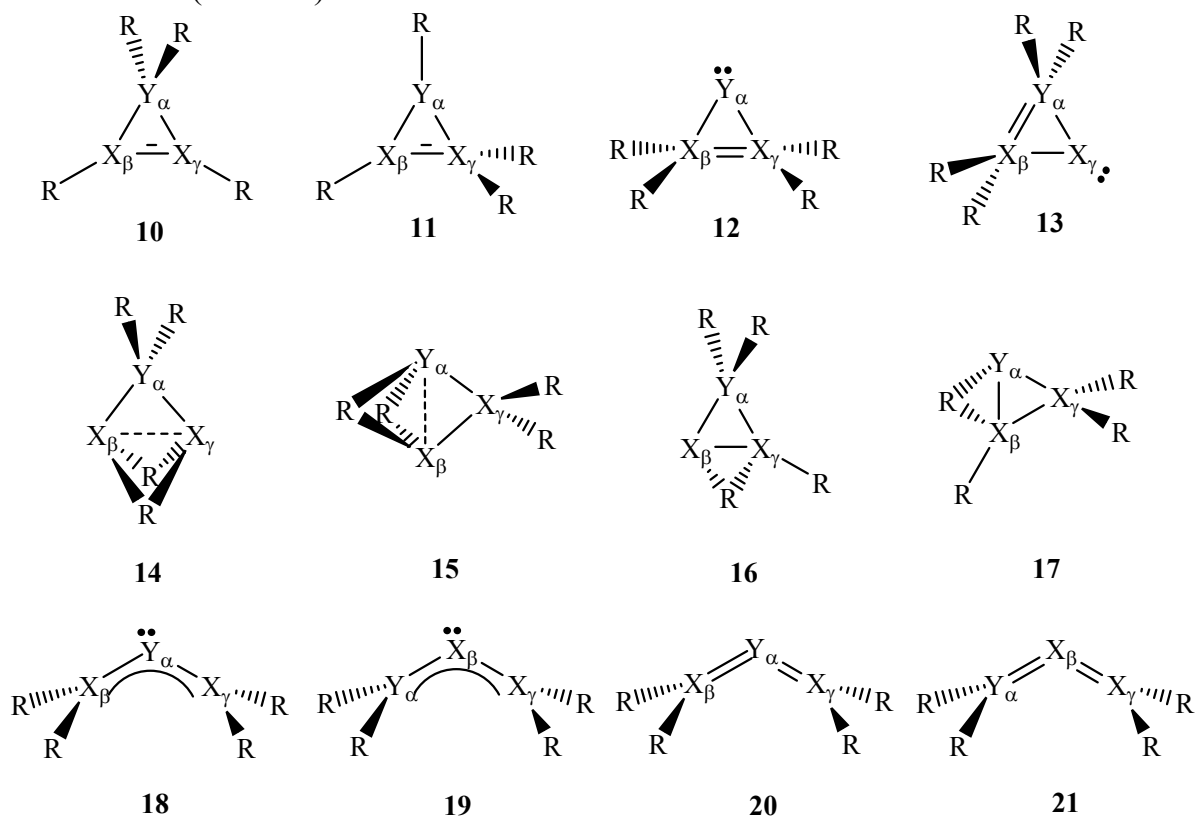
15. ábra

A szubsztituens vándorlás szabadentalpia diagramja B3LYP/cc-pVTZ szinten.

Az átrendeződés a telített atomhoz kapcsolódó egyik szubsztituens vándorlásával indul, miközben a gyűrű szemközti oldalán elhelyezkedő szilil szubsztituens elmozdul a telített atom felé. Az első átmeneti állapotban (TS1) a vándorló szilil csoport közelítőleg félúton helyezkedik el az eredetileg telített atom (X_β) és a telítetlen X_γ atom közt. Ugyanakkor, az X_α -en lévő szilil csoport a gyűrű síkja alá mozdul, egy piramidális szerkezetet alakítva ki X_α körül. A reakció előrehaladtával a vándorló szubsztituens a termékbeli pozíciójához közel jut, miközben a szemközti szilil csoport beékelődik a gyűrű két atomja közé. Ez egy stabil hídszerkezetű köztiterméket eredményez, melyben a csoportok elhelyezkedését a 15. ábra mutatja. A reakció második lépésében a hídszerkezetbe beékelődött csoport egy forgással kombinálódott mozgás eredményeként jut vissza az eredeti pozíciójába.

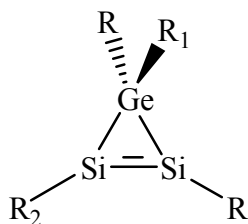
4.5 Híd- és torzult szerkezetek

Új, gyűrűs (**10-17**) és nyílt láncú izomereket (**18-21**) találtam az X_3R_2 ($X = \text{Si}, \text{Ge}, R = \text{H}, \text{SiH}_3$) típusú potenciálfelületeken (16. ábra).



16. ábra

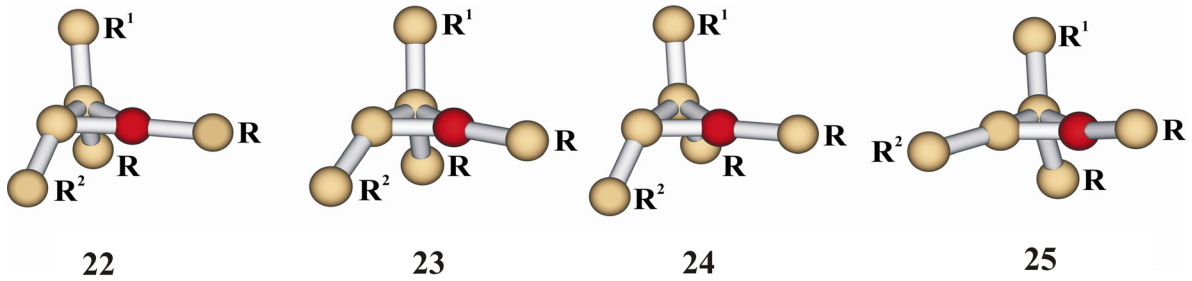
Hidrogén szubsztituenssel a nyílt láncú szililének (**18**) a globális minimumok de a kettős hídszerkezetek (**14**) is kedvezményezettek. Másrészt, a gyűrűs izomerek válnak stabilabbá szilil szubsztituenseket alkalmazva. A szilícium germániumra cserélésével a germilének rendszerek stabilizálódnak. Az izomereket, melyekben a híd csoport két germánium közé ékelődik (**14**) mindig globális minimumnak találtam.



- 22; $R_2 = \text{SiMe}_3$; $R_1, R = \text{SiMe}_3$
 23; $R_2 = \text{SiMe}_3$; $R_1, R = \text{SiMe}_2t\text{Bu}$
 24; $R_2 = \text{SiMe}_2t\text{Bu}$; $R_1, R = \text{SiMe}_3$
 25; $R_2 = \text{SiMe}_2t\text{Bu}$; $R_1, R = \text{SiMe}_2t\text{Bu}$
 26; $R_2 = \text{SiH}_3$; $R_1, R = \text{SiH}_3$
 27; $R_2 = \text{SiH}_3$; $R_1, R = \text{SiMe}_3$
 28; $R_2 = \text{SiH}_3$; $R_1, R = \text{SiMe}_2t\text{Bu}$
 29; $R_2 = \text{Si}(\text{SiH}_3)_3$; $R_1, R = \text{SiMe}_3$
 30; $R_2 = \text{Si}(\text{SiH}_3)_3$; $R_1, R = \text{SiMe}_2t\text{Bu}$

17. ábra

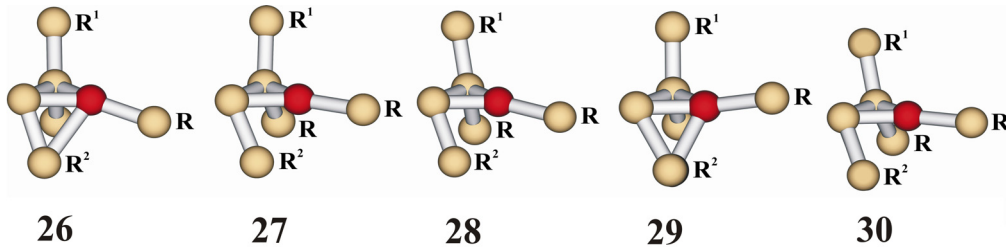
Az izomerizációs reakció közttermékének adódó hídszerkezetek (**16**) stabilitása és geometriája szterikus és elektronikus hatásoktól függ. Minél nagyobb a beékelődő csoport, annál nagyobb az eltérés az ideális hídszerkezettől (18. ábra, a jelölést lásd a 17. ábrán).



18. ábra

Az intermedierek geometriájának változása növekvő szubsztituenseket alkalmazva. Csak a gyűrűatomokat és a hozzájuk közvetlenül kapcsolódó atomokat ábrázoltam.

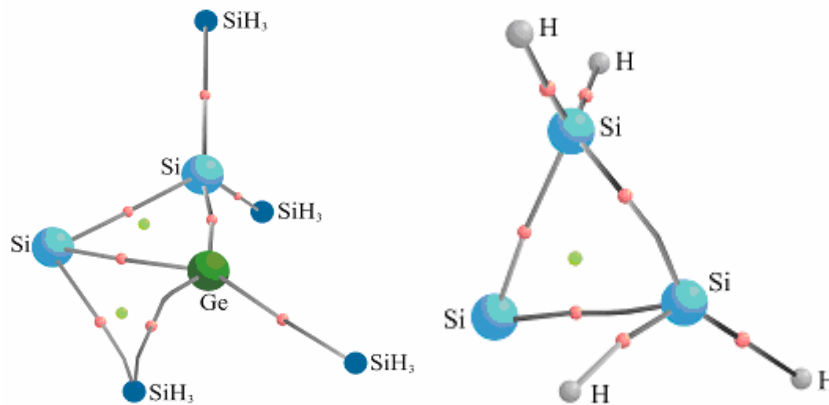
Ez a trend megszakad SiH_3 és $\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$ szubsztituensek alkalmazásával a SiH_3 csoport elektronikus hatása miatt (19. ábra).



19. ábra

Az intermedierek geometriája SiH_3 és $\text{Si}(\text{SiH}_3)_3$ híd csoportokkal növekvő szubsztituenseket alkalmazva. Csak a gyűrűatomokat és a hozzájuk közvetlenül kapcsolódó atomokat ábrázoltam.

A 16-os hídszerkezet esetében fontos megfigyelés tehető: valódi hídszerkezet esetén gyűrűkritikus pont van a pillératomok és a beékelődő csoport által meghatározott gyűrűben (20. ábra, bal oldali szerkezet). Ennek hiányában a köztitermékek csak erősen vagy kevésbé torzult szerkezetek (20. ábra, jobb oldali szerkezet). Azt találtam, hogy a diszilagermirénben szilil csoporttal valódi hídszerkezet alakul ki.



20. ábra

A híd (bal) és a torzult (jobb) szerkezetek topológiai analízise

5. TÉZISEK

1. Megállapítottam, hogy a diaminociklopropenilidént stabilizáló fő hatás az amino csoportok π -elektron eltolódása a háromtagú gyűrűre egy nem aromás ilid szerkezeten keresztül. [3]
2. Megállapítottam, hogy a bisz(diizopropilamino)ciklopropenilidén előállíthatóságának magyarázata a vegyület kimagasló kinetikai stabilitása. [3]
3. Megállapítottam, hogy a diaminociklopropenilidénnel ellentétben a háromtagú gyűrűs szililénben és germilénben a lokalizált divalens határszerkezet a domináns és mind a π -konjugáció, mind az aromáság kisebb, mint a szén analóg esetén. Kifejtettem, hogy a megfelelő kinetikai stabilizációjuk révén az amino alapú csoportokkal szubsztituált szilícium és germánium analógok is előállíthatók. [3]
4. Megállapítottam, hogy a divalens szén, szilícium és germánium sorra ismert általános tendenciával ellentétben a ciklopropenilidén analógok stabilitása a karbén/szililén/germilén irányban csökken. [3]
5. Megállapítottam, hogy a kétértékű CSi_2R_2 , Si_3R_2 és GeSi_2R_2 vegyületek nem szintetizálhatók, mert egy izomerizációs reakció meggátolja a sikeres előállításukat. [Tézis, 4.3-as fejezet, nem publikált eredmény]
6. Megállapítottam, hogy a ciklotrimetallének izomerizációja két lépésen, egy stabil hídszerkezetű köztiterméken keresztül lejátszódó folyamat. A reakció sebességmeghatározó lépése az első lépés, míg a második lépéshez tartozó aktiválási gát alacsony. [1]
7. Megállapítottam, hogy a hídszerkezetek stabilitása és geometriája a szubsztituensek sztérikus és elektronikus hatásaitól függ. Egy egyszerű definíciót adtam a hídszerkezetekre: a gyűrűkritikus pont jelenléte a pillér és a beékelődő atomok közt bizonyítja a valódi hídszerkezetet. [2]

Közlemények

[1] *T. Veszprémi, A. Olasz and B. Pintér*: Structure and Isomerization of Cyclotrimetallenes; *Silicon Chemistry*, **2007**, 3, 187. (impakt faktor -)

[2] *B. Pintér, A. Olasz, K. Petrov and T. Veszprémi*: Cyclotrimetallenes: Bridged and distorted structures, *Organometallics*, **2007**, 26, 3677. (impakt faktor 3.632)

[3] *B. Pintér and T. Veszprémi*: Synthesizability of the heavy analogues of disubstituted cyclopropenylidene: a theoretical study. (accepted in *Organometallics*) (impakt faktor 3.632)

Dolgozaton kívüli közlemények

[4] *B. Pintér, F. De Proft, T. Veszprémi and P. Geerlings*: Regioselectivity in the [2+2] cycloaddition reaction of triplet carbonyl compounds to substituted alkenes (Paterno-Büchi reaction): A Spin-polarized Conceptual DFT approach. *J. Chem. Sci.* **2005**, 117, 561. (impakt faktor 1.032)

[5] *B. Pintér, F. De Proft, V. Van Speybroeck, K. Hemelsoet, M. Waroquier, E. Chamorro, T. Veszprémi and P. Geerlings*: Spin-polarized conceptual DFT study of the regioselectivity in ring closures of radicals. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 348. (impakt faktor 3.790)

[6] *B. Pintér, F. De Proft, T. Veszprémi and P. Geerlings*: Theoretical study of the orientation rules in photonucleophilic aromatic substitutions. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 1243. (impakt faktor 3.790)